第27卷 第6期 2015年11月
腐蚀科学与防护技术
CORROSION SCIENCE AND PROTECTION TECHNOLOGY
Vol.27 No.6 Nov. 2015

电沉积Fe-Ni-Cr纳米晶镀层的制备及性能研究

常 季 陈 吉 宋 见 黄 澳 刘元福

辽宁石油化工大学机械工程学院 抚顺 113001

摘要: 采用脉冲电沉积方法从Cr^{3+}溶液中制备Fe-Ni-Cr纳米晶合金镀层,利用SEM,EDS和XRD对Fe-Ni-Cr合金镀层的表面形貌、化学组成和晶粒结构进行观察;利用电化学工作站对镀层进行极化曲线测试并与传统的304不锈钢进行对比。结果表明:电沉积镀层为纳米晶,无裂纹,表面光亮,晶粒尺寸大多分布在10~40 nm之间,镀层主要元素成分含量Cr为25.52%,Fe为59.61%,Ni为6.55%,与传统304不锈钢相比,Fe-Ni-Cr纳米晶镀层在5%的H_2SO_4溶液的自腐蚀电位提高了近30 mV,自腐蚀电流密度降低了近1/8,维钝电流降低了近1/10。因此,Fe-Ni-Cr纳米晶合金镀层表现出更好的耐蚀性。

关键词: Cr^{3+} Fe-Ni-Cr合金镀层 纳米晶 304不锈钢

中图分类号: TG172 **文献标识码:** A **文章编号:** 1002-6495(2015)06-0581-04

Preparation and Properties of Electrodeposited Nanocrystalline Fe-Ni-Cr Coating

CHANG Ji, CHEN Ji, SONG Jian, HUANG Ao, LIU Yuanfu

School of Mechanical Engineering, Liaoning Shihua University, Fushun 113001, China

Abstract: Nanocrystalline Fe-Ni-Cr alloy coating was plated on brass from a bath containing trivalent chromium plating solution by using pulsed electrodeposition method. Then the surface morphology, chemical composition and microstructure of the coating were characterized by means of SEM with EDS and XRD. The corrosion behavior of the coating in 5%H_2SO_4 solution was examined by polarization curve measurements in comparison to the traditional 304 stainless steel. The results showed that: the electrodeposited Fe-Ni-Cr coating was nanocrystalline with grain size in a range of 10~40 nm and a composition of 25.52% Cr, 59.61% Fe and 6.55% Ni. In 5%H_2SO_4 solution the free corrosion potential increased nearly 30 mV, corrosion current density reduced by nearly 1/8 and passive current reduced by nearly one-tenth for the Fe-Ni-Cr alloy coating in comparison to 304 steel.

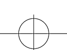
Key words: Cr^{3+}, Fe-Ni-Cr nanocrystalline, nanometer spherical grain, 304 stainless steel

1 前言

随着现代工业的发展,对材料表面的性能提出越来越高的要求。单一的金属镀层已经不能满足广大客户的需求,因此制备出纳米合金镀层已经成为本领域的发展方向,该法在工业生产和应用中起到的作用越来越大[1]。由于不锈钢冶金制备成本高,加工成型也比较困难,而采用电沉积方法在基体表面沉积一层类不锈钢纳米镀层,既可以节约成本,又利于大面积生产,Fe-Ni-Cr合金镀层具有优良的耐蚀性、耐磨性和装饰性等特点得到广泛应用[2]。

Cr^{6+}电沉积铬合金工艺简单,镀层性能也较好,但由于Cr^{6+}的高毒性和高污染性等问题,已被大部分国家禁止使用,因此许多工作者都在探索开发无毒性、无污染的Cr^{3+}工艺[3-6]。邓姝皓等[7]采用脉冲电

定稿日期: 2015-01-30
基金项目: 辽宁省自然科学基金项目 (201202127) 资助
作者简介: 常季,男,1989年生,硕士生
通讯作者: 陈吉,E-mail:jchen_Lsu@qq.com,研究方向为纳米晶材料
DOI: 10.11903/1002.6495.2014.406



沉积从Cr^{3+}的氯化物电镀液中沉积出Fe-Ni-Cr纳米合金镀层，并用循环镀液的方法解决了电镀过程中的pH值升高导致镀层厚度难以继续增厚的问题，通过X射线检测晶粒尺寸小于100 nm。马正青等[8]研究了DMF Cr^{3+}镀液体系电沉Fe-Ni-Cr纳米晶合金镀层耐蚀性能，结果表明耐蚀性能随合金镀层中铬含量的增加而提高，含Cr量为27%的合金镀层与18-8不锈钢耐蚀性能相近。尽管Cr^{3+}电沉积镀层取得一定的进展，但仍然存在一些问题，如镀液稳定性差、镀层表面存在大量的微裂纹、Cr和Ni含量不够等[9-11]。本文在大量的优化实验基础上，采用脉冲电沉积的方法，通过改变工艺参数并加入合理的添加剂从Cr^{3+}体系中制备Fe-Ni-Cr合金镀层，研究了合金镀层表面形貌、成分、结构，并对比了Fe-Ni-Cr纳米晶镀层和传统304不锈钢的耐蚀性能，为新材料的制备与选择提供参考依据。

2 实验方法

阳极为惰性石墨电极，直径为4 cm，阴极为黄铜片，规格为20 mm×20 mm×0.25 mm，黄铜片背面用硅胶封上。阴极黄铜片加工流程：砂纸打磨→机械抛光→超声波除油→去离子水洗→1∶1盐酸酸洗→去离子水洗→施镀[12]。

采用500 mL的烧杯模拟简易的电镀槽进行脉冲电沉积实验，利用MD-30A型多功能脉冲电源进行电镀。镀液用去离子水配制，所使用试剂均为分析纯或化学纯。电镀液配方为：$CrCl_3\cdot 6H_2O$，20 g/L；$FeSO_4\cdot 7H_2O$，20 g/L；$NiSO_4\cdot 6H_2O$，18g/L；$(NH4)_2SO_4$ (导电盐)，150 g/L；$C_2H_5NO_2$ (络合剂)，160 g/L；H_3BO_3 (缓冲剂)，30 g/L；$C_{18}H_{29}NaO_3S$ (表面活性剂)，0.06 g/L；抑制剂，10 g/L；稳定剂I，30 g/L；稳定剂II，10 g/L。将配制好的溶液充分搅拌后，需超声震荡20 min，并放置24 h后方能使用[13]。

采用TESCAN VEGA3型扫描电镜 (SEM)结合BRUKER 129eV型能谱分析仪 (EDS) 对镀层的表面形貌及成分含量进行分析。厚度计算公式可由公式 (1) 估算，

$$d=(m_2-m_1)/(S\times\rho) \tag{1}$$

其中，m_1和m_2为实验前后的质量，g；S为阴极工作面积，cm^2；ρ为合金镀层的密度，g/cm^3。利用XRD-7000型X射线衍射仪 (XRD) 对镀层进行结构分析，主要参数为：衍射角2°，Cu靶，扫描范围35°~80°，电压40 kV，电流35 mA，扫描速率5°/min。利用PARSTAT2273型电化学工作站研究镀层在5%的H_2SO_4溶液中的电化学行为，镀层为工作电极，饱和甘汞电极 (SCE) 为参比电极，石墨为辅助电极，极化曲线的扫描速率为0.5 mV/s。利用实验室腐蚀浸泡方法测量Fe-Ni-Cr镀层和304不锈钢在不同温度、5%H_2SO_4溶液中的腐蚀速率。

3 结果与讨论

3.1 工艺参数的设定

电镀温度25 ℃，镀液pH值1.5，pH值过小阴极吸氢反应占优势，Cr^{3+}几乎不沉积，pH值过大镀层中Cr含量显著降低，而且试样边缘沉积出黑色的氢氧化物或氧化物。峰值电流密度为10~15 A/dm^{2}效果最佳，低于10 A/dm^{2}时，镀层厚度较薄且表面灰暗无光泽，高于15 A/dm^{2}时，镀层虽然光亮，但边缘吸氢反应严重，镀件周围有大量气泡。占空比为50%，使高电位维持在半个周期，在满足Cr^{3+}和Ni^{2+}沉积的同时，节约了耗电量、提高电流的利用效率。脉冲频率设定为5000 Hz，当脉冲频率较小时，电极表面的金属离子消耗得不到及时补充，放电离子在电极表面浓度低，以至于还原的离子少，镀层不易增厚；当频率大于5000 Hz时，随着脉冲频率的增大，大部分能量都消耗在充电放电上，用于还原Fe^{2+}，Cr^{3+}和Ni^{2+}的能量减少，即有效脉冲电流变小，镀层难以增厚。

3.2 镀层的厚度、表面形貌及成分

在最佳的配方和正确的工艺参数设定下，采用平行测试的方法，得到了不同的Fe-Ni-Cr合金镀层，根据厚度的计算公式 (式(1))，得到的镀层厚度分布在75~83 μm之间，ρ近似取7.9 g/cm^3。

图1为Fe-Ni-Cr合金镀层表面形貌SEM照片和EDS成分图。由图1a可知，晶粒细小致密，表面平整无裂纹，包状结构比较细小且边界清晰可见。图1a中还可以看出，沉积的镀层并没有团聚现象发生，这主要是因为频率的高低适中，减小单一周期正向电流的通电时间，降低了晶粒的生长时间，降低了的包状体的尺寸[14]。从图1b的能谱图可以看出，电沉积制备的镀层Cr含量高达25.52%，主要是因为工艺参数的正确选择促进Cr^{3+}的还原。其主要含量接近超级双向不锈钢25Cr-7Ni (标准牌号UNS S32750)。

3.3 镀层的晶体结构分析

Fe-Ni-Cr合金镀层的XRD表征结果如图2所示。可以看出镀层的主要晶格取向为 (110)、(100)和 (111)。当2θ为44.484°时，峰值最强，在2θ为50.556°和73.952°时出现了Cu的衍射峰，可能是由于镀层较薄，铜基体在该处被衍射出来。

晶粒的尺寸利用jade中的谢乐公式：

$$D=\frac{k\lambda}{\beta\cos\theta} \tag{2}$$

式中，λ是辐射的波长，本文铜靶λ=0.154056 nm；D

为晶粒尺寸，nm；k为常数，本文取0.89；θ为衍射角；β为衍射峰的半宽高。计算出的晶粒尺寸整体分布在10~40 nm之间，为纳米晶结构，由文献[15]知，由于纳米晶合金的晶粒细小，使惰性合金因晶粒之间连接更加致密，减小了晶粒与晶界之间的电阻不平衡，使其很难达到常规金属的临界腐蚀长度而造成金属腐蚀，所以电沉积制备的纳米晶镀层表现出了较好的耐蚀性，这与极化曲线拟合的结果是一致的。

3.4 镀层的电化学性能

镀层的电化学性能主要以极化曲线来表征，图3为Fe-Ni-Cr纳米晶镀层和304不锈钢在5%的H_2SO_4溶液中的动电位极化曲线，从图可以看出，Fe-Ni-Cr纳米晶镀层和304不锈钢均出现了明显的钝化区，并且，Fe-Ni-Cr纳米晶镀层较304不锈钢的极化曲线整体左移。

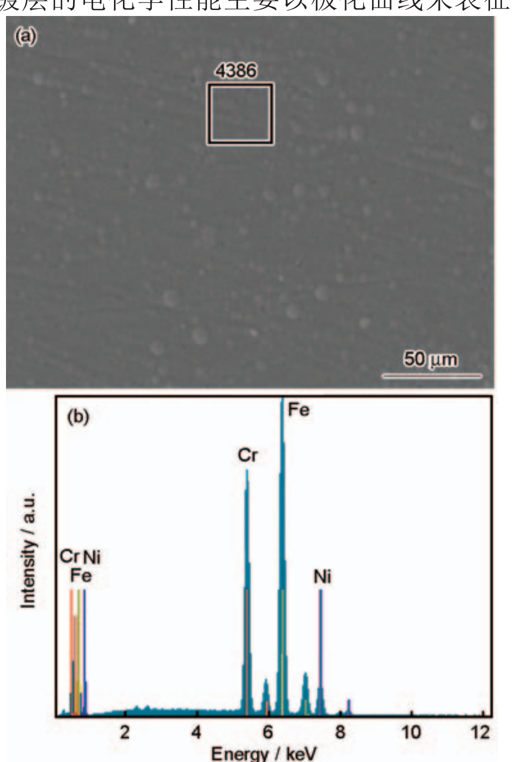


图1 Fe-Ni-Cr合金镀层表面形貌SEM像和EDS谱

Fig.1 SEM image (a) and EDS analysis (b) of Fe-Ni-Cr alloy coating

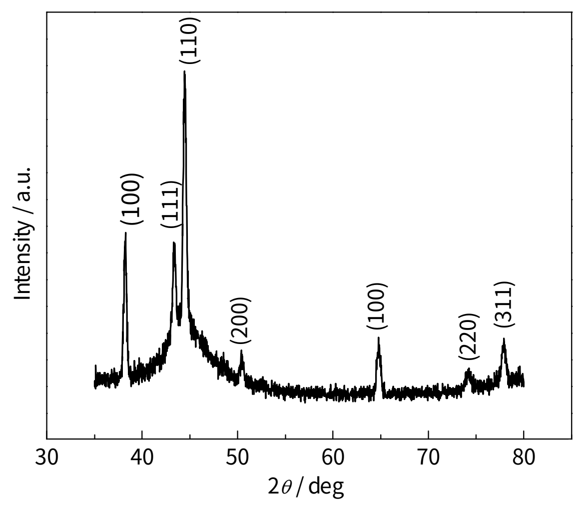


图2 Fe-Ni-Cr合金镀层的XRD谱

Fig.2 XRD pattern of Fe-Ni-Cr alloy coating

表1为Fe-Ni-Cr纳米晶镀层和304不锈钢的动电位极化曲线拟合值，E_{corr}，I_{corr}和I_b分别代表自腐蚀电压、自腐蚀电流和维钝电流。从表可以看出Fe-Ni-Cr纳米晶镀层的自腐蚀电压为−351 mV，较304不锈钢−379 mV提高了约30 mV，纳米晶镀层有更低的自腐蚀电流为3.224 μA/cm^2，较304不锈钢25.25 μA/cm^{2}降低了近1/8，维稳电流也降低了近1/10。由材料的腐蚀动力学原理可知，自腐蚀电位越正，材料的腐蚀倾向越小；自腐蚀电流密度和维顿电流越小，材料的腐蚀速率越低。

3.5 腐蚀速率的计算

对Fe-Ni-Cr纳米晶镀层和304不锈钢进行浸泡实验，设置3个温度组，分别为：20，40和60 ℃，侵蚀介质5%H_2SO_4溶液。试样均用硅胶进行封样，腐蚀面积为20 mm×20 mm并且只允许单面腐蚀，腐蚀速率计算公式为：

$$v_L = \frac{\nabla m \times 24 \times 365}{st\rho} \tag{3}$$

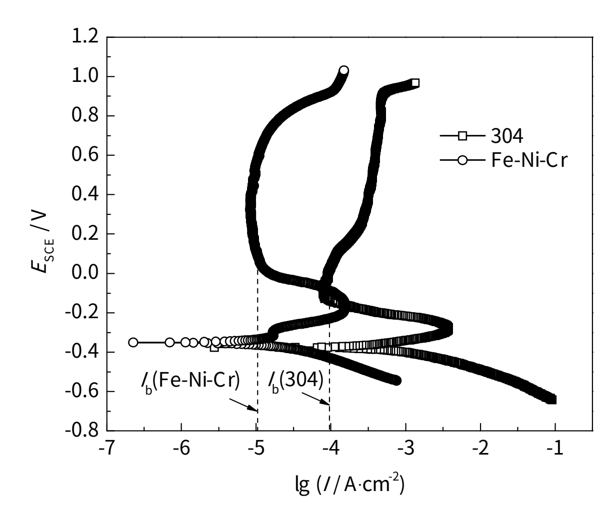


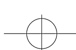
图3 Fe-Ni-Cr镀层和304不锈钢在5%H_2SO_4溶液中的极化曲线

Fig.3 Comparison of the polarization curves of Fe-Ni-Cr polarization and 304 stainless steel in 5%H_2SO_4 solution

表1 动电位极化曲线拟合值

Table 1 Potentiodynamic polarization curve fitting values

Name	E_{corr} / mV	I_{corr} / μA·cm^{-2}	I_b / μA·cm^{-2}
Fe-Ni-Cr coating	−351	3.224	10.471
304 stainless steel	−379	25.250	95.170



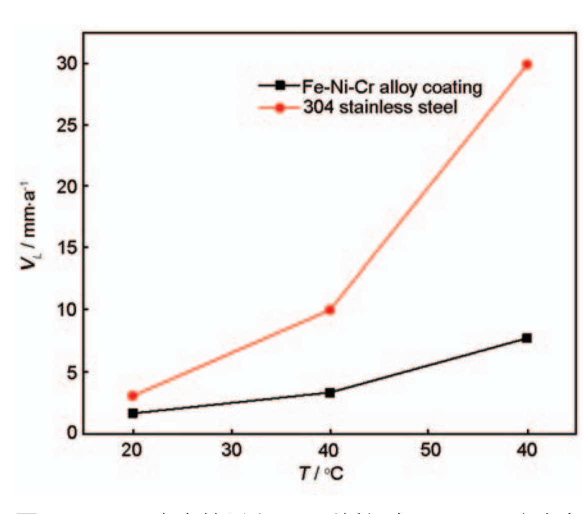


图4 Fe-Ni-Cr合金镀层和304不锈钢在5%H_2SO_4溶液中温度对腐蚀速率的影响

Fig.4 Variation of corrosion depth with leaching temperature for Fe-Ni-Cr alloy coating and 304 stainless steel in 5%H_2SO_4 solution

式中：ρ为材料的密度，s为试样表面积，t为腐蚀时间，∇m 为反应前后质量差。

从图4可以明显看出，随着温度的升高304不锈钢的腐蚀速率明显高于Fe-Ni-Cr镀层，且随温度的升高变化较快，Fe-Ni-Cr纳米晶镀层随温度的升高变化缓慢，尤其是在常温时体现了较好的耐蚀性，这与极化曲线拟合的结果一致。

4 结论

(1) 利用脉冲电沉积的方法并结合最佳的参数从Cr^{3+}体系中制备Fe-Ni-Cr合金镀层，镀层表面平整、光亮、无裂纹，Cr含量为25.52%，Ni含量为6.55%；晶粒尺寸细小，为纳米晶结构。

(2) 测试Fe-Ni-Cr镀层在5%的H_2SO_4溶液中的电化学性能，镀层的自腐蚀电位更正为−351 mV，自腐蚀电流更小为3.224 μA/cm^2；通过浸泡实验可知，Fe-Ni-Cr镀层由于其Cr和Ni含量的提高，在温度20~60 ℃范围内均体现了更好的耐蚀性。

参考文献

[1] 张丕俭, 邹立壮, 王晓玲. 电沉积Ni-Cr合金工艺 [J]. 材料保护, 1997, 12(3): 16

[2] 许利剑, 龚竹青, 杜晶晶等. 电镀Fe-Ni-Cr合金的现状和发展[J]. 电镀与环保, 2006, 5(2): 25

[3] 何欣快, 陈白珍, 李小东等. 三价铬脉冲电沉积纳米晶Ni-Cr合金工艺 [J]. 中国有色金属学报, 2006, 16(7): 1281

[4] Krger J, Nepper J P. Aachen galvanische abscheidung yon eisen-chrom-nickel-legierungennmiat. Moduliertem storm [J]. Metalloberflache, 1986, 40(3): 107

[5] 何湘柱, 曾振欧, 彭荣华等. 三价铬电沉积非晶Fe-Ni-Cr合金的研究 [J]. 华南理工大学报 (自然科学版), 2003, 31(3): 15

[6] 付广艳, 刘群, 龙媛媛等. 晶粒细化对Fe-Cr、Ni-Cr合金氧化行为的影响 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 2005, 17(6): 384

[7] 邓姝皓, 龚竹青. 脉冲电沉积纳米晶Fe-Ni-Cr合金铂工艺与性能的研究 [J]. 稀有金属材料与工程, 2012, 41(6): 1102

[8] 马正青, 黎文献, 谭敦强等. Fe-Ni-Cr合金镀层耐蚀性能研究 [J]. 腐蚀与防护, 2001, 22(10): 417

[9] 史艳华, 陈吉. 三价铬硫酸盐体系电镀Fe-Ni-Cr合金镀层的耐蚀性能的研究 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 2011, 23(2): 163

[10] Wang F, Watanabe T. Preparation and characterization of the electrodeposited Fe-Cr alloy film [J]. Mater. Sci. Eng., 2003, 349(1): 183

[11] 高学峰, 朱日彰. 电沉积Cr-P合金及其耐蚀性的研究 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 1996, 16(2): 145

[12] 李异, 李建三. 电镀前处理与后处理 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2009

[13] 韩啸. 电沉积Ni-W合金镀层的制备及性能的研究 [D]. 抚顺: 辽宁石油化工大学, 2012

[14] 姚琳琳. 电沉积Fe-Ni-Cr仿不锈钢合金镀层的研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2007

[15] Vertest A, Watson A, Chisholm C U. A comparative study of mossbauerspectroscopy and x-ray diffraction for the elucidation of the microstructure of electrodeposited Fe-Cr-Ni alloy [J]. Electronchim, Acta, 1987, 32(12): 1761

